

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200225028

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

氟化铈促进的氧化镧和氧化钕催化剂上
甲烷氧化偶联反应活性氧物种的研究

Studies on the Active Oxygen Species for the Oxidative Coupling
of Methane over La_2O_3 and Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2

王丽华

指导教师姓名: 万 惠 霖 教授

翁 维 正 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2006 年 8 月

论文答辩时间: 2006 年 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 8 月

A Doctoral Thesis

2006

**Studies on the Active Oxygen Species for the
Oxidative Coupling of Methane over La_2O_3
and Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2**

Lihua Wang

王 丽 华

Supervisor: Prof. Huilin Wan

Prof. Weizheng Weng

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 前言	
1.1 甲烷氧化偶联制碳二烃的研究意义	1
1.2 甲烷氧化偶联催化剂的研究	2
1.2.1 不可还原催化剂	2
1.2.2 可还原催化剂	6
1.2.3 其它催化剂	6
1.3 甲烷氧化偶联制碳二烃的反应机理	7
1.3.1 甲烷的活化	7
1.3.2 活化甲烷的活性氧物种	8
1.3.3 碳二烃的生成	18
1.3.4 CO _x 的生成	18
1.4 课题的研究目的和设计	20
参考文献	21
第二章 实验部分	
2.1 主要试剂及规格	33
2.2 催化剂的制备	33
2.3 催化剂的性能评价和计算方法	33
2.3.1 催化剂的性能评价	34
2.3.2 计算方法	34
2.4 催化剂的表征	35
2.4.1 X 射线粉末衍射(XRD)表征	35
2.4.2 比表面积(BET) 表征	35

2.4.3 程序升温脱附(CO_2 -TPD和 O_2 -TPD) 表征	35
2.4.4 显微拉曼光谱(Raman) 表征.....	37
2.4.5 红外光谱(IR) 表征.....	37
2.4.6 电子顺磁共振(EPR) 表征	37
2.4.7 脉冲实验.....	37
2.5 催化剂的原位光谱表征.....	38

第三章 氟化铈促进的氧化镧和氧化钕催化剂的

甲烷氧化偶联反应性能研究

3.1 碱土氟化物的甲烷氧化偶联反应性能	40
3.2 稀土金属氧化物的甲烷氧化偶联反应性能	41
3.3 不同制备方法的氧化镧的甲烷氧化偶联反应性能.....	44
3.4 碱土氟化物促进的氧化镧催化剂的催化性能.....	44
3.4.1 碱土氟化物促进的氧化镧催化剂的催化性能	44
3.4.2 $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂中氟化铈含量对催化性能的影响	46
3.5 碱土氟化物促进的氧化钕催化剂的催化性能.....	49
3.5.1 碱土氟化物促进的氧化钕催化剂的催化性能	49
3.5.2 $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂中氟化铈含量对催化性能的影响.....	49
3.6 本章小结.....	51
参考文献	52

第四章 氟化铈促进的氧化镧和氧化钕催化剂的

体相结构和表面性质

4.1 催化剂的体相结构表征	54
4.1.1 氟化铈促进的氧化镧催化剂的 XRD 表征	54
4.1.2 氟化铈促进的氧化钕催化剂的 XRD 表征	56
4.2 催化剂的 Raman 光谱表征	58

4.2.1 氟化铯促进的氧化镧催化剂的 Raman 光谱表征	58
4.2.2 氟化铯促进的氧化钕催化剂的 Raman 光谱表征	60
4.3 催化剂的常规 IR 光谱表征	62
4.4 催化剂的CO₂-TPD表征	64
4.4.1 碱土氟化物的CO ₂ -TPD表征	64
4.4.2 碱土氟化物促进的氧化镧催化剂的CO ₂ -TPD表征	64
4.4.3 碱土氟化物促进的氧化钕催化剂的CO ₂ -TPD表征	67
4.5 催化剂的O₂-TPD表征	69
4.5.1 碱土氟化物促进的氧化镧催化剂的O ₂ -TPD表征	69
4.5.2 氟化铯促进的氧化钕催化剂的O ₂ -TPD表征	71
4.6 本章小结	72
参考文献	74

第五章 氟化铯促进的氧化镧和氧化钕催化剂上甲烷

氧化偶联反应活性氧物种的研究

5.1 不同温度预处理的催化剂的O ₂ -TPD表征	77
5.2 催化剂的脉冲实验	78
5.2.1 空管的脉冲实验	79
5.2.2 20% SrF ₂ /La ₂ O ₃ 催化剂的脉冲实验	82
5.2.3 50% SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ 催化剂的脉冲实验	88
5.3 镧基氧化物催化剂上活性氧物种的原位 Raman 光谱表征	90
5.4 20% SrF ₂ /La ₂ O ₃ 催化剂上活性氧物种的原位IR光谱表征	93
5.4.1 20% SrF ₂ /La ₂ O ₃ 催化剂的预处理和O ₂ ⁻ 物种的形成	93
5.4.2 20% SrF ₂ /La ₂ O ₃ 催化剂吸附CO ₂ 性能的原位IR表征	99
5.4.3 20% SrF ₂ /La ₂ O ₃ 催化剂上O ₂ ⁻ 物种的 ¹⁸ O ₂ 同位素交换实验	100
5.4.4 O ₂ ⁻ 物种与CH ₄ 的反应性能	104
5.4.5 氧预处理 20% SrF ₂ /La ₂ O ₃ 催化剂在共进料条件下的原位IR表征 ..	106
5.5 50% SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ 催化剂上活性氧物种的原位IR光谱表征	109

5.5.1	50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂的预处理和 O_2^- 物种的形成	109
5.5.2	50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂吸附 CO_2 性能的原位IR表征	110
5.5.3	50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂上 O_2^- 物种的 $^{18}\text{O}_2$ 同位素交换实验	111
5.5.4	O_2^- 物种与 CH_4 的反应性能	114
5.5.5	氧预处理 50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂在共进料条件下的原位IR表征 ..	116
5.6	催化剂的 EPR 表征	117
5.7	本章小结	120
	参考文献	123
第六章 结论		128
发表的文章目录		132
致谢		133

Contents

Abstract in Chinese	I
----------------------------------	---

Abstract in English	II
----------------------------------	----

Chapter One Introduction

1.1 The Significance of the Oxidative Coupling of Methane	1
1.2 The Studies on Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane	2
1.2.1 The Irreducible Catalysts	2
1.2.2 The Reducible Catalysts	6
1.2.3 Other Catalysts	6
1.3 The Reaction Mechanism of the Oxidative Coupling of Methane to C₂ Hydrocarbon	7
1.3.1 The Activation of Methane	7
1.3.2 The Active Oxygen Species for the Activation of Methane	8
1.3.3 The Formation of C ₂ Hydrocarbon	18
1.3.4 The Formation of CO _x	18
1.4 The Studies Purpose and Design of the Subject	20
References	21

Chapter Two Experimental

2.1 The Main Reactants and Standards	33
2.2 The Preparation of Catalysts	33
2.3 The Evaluation of Catalysts and the Calculation Method	33
2.3.1 The Evaluation of Catalysts	34
2.3.2 The Calculation Method	34
2.4 The Characterization of Catalysts	35
2.4.1 XRD Characterization	35
2.4.2 BET Characterization	35

2.4.3	CO ₂ -TPD and O ₂ -TPD Characterization.....	35
2.4.4	Raman Characterization	37
2.4.5	IR Characterization.....	37
2.4.6	EPR Characterization.....	37
2.4.7	Pulse Reactions.....	37
2.5	In situ Spectroscopy Characterization of Catalysts.....	38

Chapter Three The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over La₂O₃ and Nd₂O₃ Catalysts Promoted by SrF₂

3.1	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over Alkaline Earth Fluorides Catalysts	40
3.2	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over Rare Earth Oxide Catalysts	41
3.3	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over La ₂ O ₃ Catalysts with Different Preparation Methods.....	44
3.4	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over La ₂ O ₃ Promoted by Alkaline Earth Fluorides.....	44
3.4.1	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over La ₂ O ₃ Catalysts Promoted by Alkaline Earth Fluorides	44
3.4.2	Effects of the SrF ₂ Contents on the Performance of the Oxidative Coupling of Methane over SrF ₂ /La ₂ O ₃ Catalysts	46
3.5	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over Nd ₂ O ₃ Promoted by Alkaline Earth Fluorides.....	49
3.5.1	The Performance of the Oxidative Coupling of Methane over Nd ₂ O ₃ Catalysts Promoted by Alkaline Earth Fluorides	49
3.5.2	Effects of the SrF ₂ Contents on the Performance of the Oxidative Coupling of Methane over SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ Catalysts	49

3.6 A Summary of the Findings	51
References	52

Chapter Four The Structure and Surface Property of La_2O_3 and Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2

4.1 The Structure of Catalysts	54
4.1.1 The XRD Characterization of La_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2	54
4.1.2 The XRD Characterization of Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2	56
4.2 The Raman Characterization of Catalysts	58
4.2.1 The Raman Characterization of La_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2	58
4.2.2 The Raman Characterization of Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2	60
4.3 The IR Characterization of Catalysts	62
4.4 The CO_2-TPD Characterization of Catalysts	64
4.4.1 The CO_2 -TPD Characterization of Alkaline Earth Fluorides	64
4.4.2 The CO_2 -TPD Characterization of La_2O_3 Catalysts Promoted by Alkaline Earth Fluorides	64
4.4.3 The CO_2 -TPD Characterization of Nd_2O_3 Catalysts Promoted by Alkaline Earth Fluorides	67
4.5 The O_2-TPD Characterization of Catalysts	69
4.5.1 The O_2 -TPD Characterization of La_2O_3 Catalysts Promoted by Alkaline Earth Fluorides	69
4.5.2 The O_2 -TPD Characterization of Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2 ..	71
4.6 A Summary of the Findings	72
Reference	74

Chapter Five Studies on the Active Oxygen Species for the Oxidative Coupling of Methane over La_2O_3 and Nd_2O_3 Catalysts Promoted by SrF_2

5.1 The O₂-TPD Characterization of Catalyst Pretreated with Different Temperatures	77
5.2 The Pulse Reactions of Catalysts.....	78
5.2.1 The Pulse Reactions of Blank Tube	79
5.2.2 The Pulse Reactions of 20%SrF ₂ /La ₂ O ₃ Catalyst.....	82
5.2.3 The Pulse Reactions of 50%SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ Catalyst.....	88
5.3 In situ Raman Characterization of Active Oxygen Species over Lanthanum-based Oxide Catalysts	90
5.4 In situ IR Characterization of Active Oxygen Species over 20%SrF₂/La₂O₃ Catalyst.....	93
5.4.1 In situ IR Spectra of the Pretreatment of 20%SrF ₂ /La ₂ O ₃ Catalyst and the Performance of O ₂ ⁻ Species	93
5.4.2 In situ IR Spectra of CO ₂ -Preadsorption of 20%SrF ₂ /La ₂ O ₃ Catalyst.....	99
5.4.3 In situ IR Spectra of the ¹⁸ O ₂ Isotopic Exchange Experiment of O ₂ ⁻ Species over 20%SrF ₂ /La ₂ O ₃ Catalyst	100
5.4.4 In situ IR Spectra of the Reactivity between O ₂ ⁻ Species and CH ₄	104
5.4.5 In situ IR Characterization of the O ₂ -Pretreated 20%SrF ₂ /La ₂ O ₃ Catalyst under the Co-Feed Condition.....	106
5.5 In situ IR Characterization of Active Oxygen Species over 50%SrF₂/Nd₂O₃ Catalyst	109
5.5.1 In situ IR Spectra of the Pretreatment of 50%SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ Catalyst and the Performance of O ₂ ⁻ Species	109
5.5.2 In situ IR Spectra of CO ₂ -Preadsorption of 50%SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ Catalyst	110
5.5.3 In situ IR Spectra of the ¹⁸ O ₂ Isotopic Exchange Experiment of O ₂ ⁻ Species over 50%SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ Catalyst	111
5.5.4 In situ IR Spectra of the Reactivity between O ₂ ⁻ Species and CH ₄	114

5.5.5 In situ IR Characterization of the O ₂ -Pretreated 50% SrF ₂ /Nd ₂ O ₃ Catalyst under the Co-Feed Condition	116
5.6 The EPR Characterization of Catalysts	117
5.7 A Summary of the Findings	120
References	123
 Chapter Six Conclusions	 128
 List of Papers	 132
Acknowledgement	133

摘 要

在甲烷氧化偶联反应中,关于催化剂表面参与活化甲烷的活性氧物种及其本质至今仍有争议。本论文以 20mol% $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 和 50mol% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂为研究对象,采用 O_2 -TPD、脉冲实验、原位Raman、原位IR和EPR等表征技术对催化剂表面的甲烷氧化偶联反应的活性氧物种进行深入的研究,并采用 $^{18}\text{O}_2$ 同位素交换实验进行确证。

20mol% $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂的脉冲实验结果表明,晶格氧不直接参与甲烷氧化偶联反应,气相氧的存在是催化剂获得高活性的基本要素。间隔脉冲氧与甲烷的实验进一步证实了晶格氧不直接参与甲烷氧化偶联反应。

原位IR光谱表征结果表明,20mol% $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂在 700 °C时经 O_2 预处理后在 1120 cm^{-1} 附近检测到可归属为超氧物种 O_2^- 的O-O伸缩振动峰。随着温度降至 50 °C,位于 1120 cm^{-1} 附近的谱峰位移至 1130 cm^{-1} 附近。通入 $^{18}\text{O}_2$ 同位素后,原先位于 1130 cm^{-1} 附近的谱峰强度下降,同时在 1095 cm^{-1} 和 1064 cm^{-1} 附近检测到分别指认为 $(\text{O}^{16}-\text{O}^{18})^-$ 物种和 $(\text{O}^{18}-\text{O}^{18})^-$ 物种的吸收峰,这进一步确证了位于 1130 cm^{-1} 附近的谱峰为 O_2^- 物种的吸收峰。在 700 °C时, O_2^- 物种能够活化甲烷生成乙烯,而且 O_2^- 物种的消耗量和乙烯的生成量呈很好的消长对应关系。当在预吸附氧后的催化剂上切入反应混合气时,乙烯的生成量较单纯通甲烷时高,并且检测到 O_2^- 物种,说明 O_2^- 物种能够在反应条件下动态存在。因此, O_2^- 物种被认为是 20mol% $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上活化甲烷的活性氧物种。预吸附氧后的 20mol% $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂经EPR表征,检测到 $g_{xx}=2.0001$, $g_{yy}=2.0045$, $g_{zz}=2.0685$ 的可归属为 O_2^- 物种的信号。这些结果表明,在 700 °C时 O_2^- 物种不仅能够稳定存在,而且能够活化甲烷生成乙烯,因此 O_2^- 物种是 20mol% $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲烷氧化偶联反应的活性氧物种。

对于 50mol% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂,相应研究结果也表明 O_2^- 物种是甲烷氧化偶联反应的活性氧物种。

关键词: 超氧物种; $^{18}\text{O}_2$ 同位素交换实验; 甲烷氧化偶联

Abstract

The nature of active oxygen species participated in the oxidative coupling of methane was still controversial. The purpose of this thesis was that the active oxygen species for the oxidative coupling of methane over 20%SrF₂/La₂O₃ and 50% SrF₂/Nd₂O₃ catalysts were studied, using by O₂-TPD, pulse reaction, in situ Raman, in situ IR and EPR. And the ¹⁸O₂ isotopic exchange experiment was also performed, such that the active oxygen species for the OCM reaction was ascertained.

The pulse reaction results on 20%SrF₂/La₂O₃ catalyst indicated that lattice oxygen species did not participate directly in the OCM reaction, and that the presence of gas-phase oxygen was necessary to achieved high C₂ hydrocarbon yield. The result was also supported by the pulse reaction of the interval of time between O₂ and CH₄.

In situ IR spectroscopy has been used to show that superoxide species (O₂⁻) was present on 20%SrF₂/La₂O₃ catalyst at temperatures up to 700 °C. After being treated with ¹⁶O₂, the peak at 1120 cm⁻¹, which was ascribed to (¹⁶O-¹⁶O)⁻, was detected at 700 °C. And then the temperature of the cell was decreased to 50 °C in the presence of ¹⁶O₂, the position of the major peak shifted to 1130 cm⁻¹. The introduction of ¹⁸O₂ isotope caused the peak at 1130 cm⁻¹ to shift to lower wavenumbers (1095 cm⁻¹ and 1064 cm⁻¹), consistent with the assignment of the spectra to superoxide species. At 700 °C, superoxide species could react with CH₄ accompanied by the formation of gas phase C₂H₄. A good correlation between the rate of consumption of O₂⁻ species and that of the formation of C₂H₄ was observed, so the superoxide species was believed to be responsible for the activation of CH₄. The IR spectra recorded under a stream of CH₄/O₂ on the O₂-preadsorbed SrF₂/La₂O₃ catalyst showed that the IR band of gas phase C₂H₄ was much stronger than that of under the CH₄ stream, and the intensity of O₂⁻ band at ~1127 cm⁻¹ was increased simultaneously, showing that the O₂⁻ species was maintainable under the OCM condition. These results indicated that the superoxide species not only remained stable but also could activate CH₄ on SrF₂/La₂O₃ catalyst at 700 °C. The EPR results (g_{xx}=2.0001, g_{yy}=2.0045, g_{zz}=2.0685) also showed that there was superoxide species on the O₂-preadsorbed SrF₂/La₂O₃ catalyst. Therefore the superoxide species was the active oxygen species for the oxidative coupling of methane on 20%SrF₂/La₂O₃ catalyst.

The results also indicated that the superoxide species was the active oxygen species for the oxidative coupling of methane on 50%SrF₂/Nd₂O₃ catalyst.

Keywords: superoxide species (O₂⁻); ¹⁸O₂ isotopic exchange experiment; the oxidative coupling of methane

第一章 前 言

1.1 甲烷氧化偶联制碳二烃的研究意义

煤、石油和天然气是当今世界一次能源的三大支柱，从世界上一次能源构成来看，在 2000 年，煤、石油和天然气所占比重分别为 26%、38%和 21%；而在工业发达国家，如美国，1990 年上述三大化石能源所占的比重则相应为 23%、41%和 24%，其煤和油、气所占比重早在十年前就分别低于和高于世界一次能源构成中的相应比例。另据估计，天然气及其水合物在能源中的比重在本世纪二十年代将超过其它能源，成为 21 世纪上半叶的主导能源，并在 2050 年左右达到最高峰，占一半以上。但化石能源在一般时间尺度内是不可再生的，因而其最大的问题是资源的有限性。据认为最现实的估计是，世界上化石能源的使用不会超过 200 或 300 年，油和气则可能少于 100 年。我国天然气、煤层气资源比较丰富，目前探明的天然气储量在可采资源量中的比例虽然较低，但已大体相当于我国原油的剩余探明储量。因此，在这种情势下，发展非化石燃料能源技术，加强和加快天然气资源的勘探和开发，努力从富产国家特别是周边国家引进油、气资源，提高天然气在我国一次能源中的比重，并最大限度地综合和优化利用这些产自国内、外的资源，是维护国家能源安全、实施可持续发展战略的重要措施^[1]。

目前，天然气在化工原料方面的消费量只占天然气消费总量的 5%左右，随着石油消耗量和天然气产量的增加，天然气将成为主要的能源和原料。甲烷是天然气的主要成分，其转化途径主要分为两类：直接转化和间接转化。甲烷的间接转化主要是甲烷的水蒸气重整反应，利用此反应生成的合成气再进一步转化为甲醇，合成氨和二甲醚等其它化工产品。甲烷的直接转化有多种途径，如高温裂解制乙炔，氯化制氯甲烷及氨氧化制氢氰酸，氧化偶联制乙烯和乙烷(OCM)，部分氧化制合成气，无氧芳构化制苯等。

甲烷氧化偶联制乙烯，最早是于 1982 年由美国联碳公司(UCC)的 Keller 和 Bhasin^[2]开始进行研究开发的。他们研制出最活泼和选择性最高的催化剂是 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，在 800 °C 时获得了 14%的甲烷转化率和 5%的 C_2 收率。由于该工艺克服了甲烷经脱氢偶联制乙烯需 800 °C 以上高温及脱氢反应需吸收大量热量

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库